



TITLE:

p-n接合及びp-i-n接合有機－無機ハイブリッド太陽電池の高効率化と高耐久化に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

早川, 明伸

CITATION:

早川, 明伸. p-n接合及びp-i-n接合有機－無機ハイブリッド太陽電池の高効率化と高耐久化に関する研究. 京都大学, 2017, 博士(エネルギー科学)

ISSUE DATE:

2017-09-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20726>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2018-09-25に公開; 許諾条件により要旨は2018-09-25に公開

(続紙 1)

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	早川 明伸
論文題目	p-n 接合及び p-i-n 接合有機－無機ハイブリッド太陽電池の高効率化と高耐久化に関する研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、p-n 接合と p-i-n 接合の 2 つの素子構造をもつ有機－無機ハイブリッド太陽電池について、変換効率及び耐久性を高める検討を論じた結果をまとめたもので、6 章から成っている。</p> <p>第 1 章は序論で、太陽光発電システムの本格普及に向けての革新的太陽電池開発が国内外で広く精力的に進められている意義と技術動向および課題を整理し、革新的太陽電池の有力候補の一つとして期待されている有機－無機ハイブリッド太陽電池が p-n 接合あるいは p-i-n 接合の 2 つの素子構造をとる場合に選択される導電性有機材料と金属酸化物及び金属硫化物を示すと共に、それらの優位性と利点を列挙し、本論文の背景と取り組んだ技術的課題及び研究の目的を示した。</p> <p>第 2 章では、p-n 接合で n 型半導体として酸化亜鉛ナノ粒子を使用した場合の変換効率に及ぼす最も大きな課題は、ナノ粒子の高分子中への分散性の問題であることを明示し、分散性を向上させるためにインドリン色素や銅フタロシアニンなどの分散剤を導入することで、電荷分離効率を向上させ、変換効率の向上を実現した。分散剤に求められる条件として、p 型材料に用いたポリ（3-ヘキシルチオフェン）よりも電子親和力が大きく、n 型半導体として利用した酸化亜鉛よりも相対的に電子親和力が小さいもので、非対称な極性基を持ち、双極子モーメントが非極性から極性の向きで酸化亜鉛に結合し、溶媒への溶解度が高いものが良いことを明らかにした。また、ナノ粒子間の抵抗が効率低下に影響を及ぼすことを示し、ナノ粒子からナノロッドへ変更することにより、粒子間抵抗を低減させて変換効率を向上させ得ることを示した。</p> <p>第 3 章では、第 2 章でとりあげたポリ（3-ヘキシルチオフェン）と酸化亜鉛からなる p-n 接合の有機－無機ハイブリッド太陽電池について、変換効率が時間の経過と共に劣化する因子の解明と劣化を抑える方法を示した。すなわち、熱、湿度、光の中で性能劣化に及ぼす影響が最も大きい因子を抽出するための耐久性試験を行い、試験前後での素子の分光スペクトル測定から、光の影響が最も深刻であることを明示した。とりわけ、耐光試験中においては酸化亜鉛中の酸素欠損の増大が開放電圧の低下をもたらすことが問題であり、適度な酸素との接触により劣化の進行を緩和できることを見出した。</p> <p>第 4 章では、p-i-n 接合の有機－無機ハイブリッド太陽電池において、i 層に硫化アンチモンを選定し、変換効率を向上させる方法について検討した。空間電荷制限電流測定から硫化アンチモン薄膜の電子移動度を求めると、メタノフラーレン誘導体と同程度であることがわかり、ホール移動度については、p 層に用いた導電性ポリマーのポリ（3-ヘキシルチオフェン）よりも 3 桁低いことがわかった。硫化アンチモンの純度を高めると、ホール移動度が向上し、</p>			

素子の短絡電流密度を効果的に増大させ得ることを明らかにした。また、**n** 層に用いた酸化チタンナノ粒子の結晶構造を最適化することにより開放電圧が増大することを見出した。さらにスズドープ酸化インジウムガラス透明電極と酸化チタンナノ粒子層との間に、ホールブロック層として酸化チタン緻密層を導入すると、曲線因子が向上することを明らかにした。

第 5 章においては、第 4 章でとりあげた **i** 層に硫化アンチモンを用いた **p-i-n** 接合の有機-無機ハイブリッド太陽電池の劣化抑制と耐久性向上について検討した。第 3 章で述べた酸化亜鉛ナノ粒子を用いた場合のような酸素欠損の影響は見られず、**p** 層、**i** 層および **n** 層の各層を最適化することで、電子輸送層あるいはホール輸送層に用いた材料に含まれる元素の硫化アンチモン層への拡散が抑制され、63 °C、相対湿度 50%、1 sun (JIS C8938) の耐光試験において 1500 時間経過後でも初期性能の 90%以上を保持できることを明らかにした。また、紫外線カットフィルターを導入すると、電子輸送層に用いた酸化チタンによる紫外線入射光の吸収と励起が抑制され、紫外線励起酸化チタンに起因する硫化アンチモンの酸化劣化を未然に防ぐことで耐久性が向上することを明らかにした。

第 6 章は結論であり、第 2 章から第 5 章までの研究成果を総括して、結論と将来の展望について述べた。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、**p-n** 接合と **p-i-n** 接合の 2 つの素子構造をもつ有機-無機ハイブリッド太陽電池について、変換効率及び耐久性の向上を研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. **p-n** 接合で **n** 型半導体として酸化亜鉛ナノ粒子を使用した場合の変換効率に及ぼす最も大きな課題は、ナノ粒子の高分子中への分散性の問題である。分散性を向上させるためにインドリン色素 **D-149** などの分散剤を導入することで、電荷分離効率が向上し、変換効率の向上を実現した。また、ナノ粒子間の抵抗が効率低下に影響を及ぼすことを示し、ナノ粒子からナノロッドへ変更することにより、粒子間抵抗を低減させて変換効率を向上させ得ることを明らかにした。
2. **p-n** 接合素子の耐久性については、耐光試験中に酸化亜鉛中で酸素欠損が増大して電圧が低下することが問題であり、適度な酸素との接触が必須であることを見出した。
3. **p-i-n** 接合における変換効率向上の検討において、**i** 層に硫化アンチモンを選定し、高純度化によりホール移動度が改善して電流密度が増大すること、電子輸送層酸化チタンの最適化により開放電圧が増大することを見出した。
4. **i** 層に硫化アンチモンを用いた **p-i-n** 接合素子の耐久性に関しては、酸化亜鉛ナノ粒子の場合のような酸素欠損の影響は見られず、**p** 層、**i** 層および **n** 層の各層を最適化することで、電子輸送層あるいはホール輸送層に用いた材料に含まれる元素の硫化アンチモン層への拡散が抑制され、63 °C、相対湿度 50%、1 sun (JIS C8938) の耐光試験において 1500 時間経過後でも初期性能の 90%以上を保持できることを明らかにした。

以上、本研究は有機-無機ハイブリッド太陽電池のための効果的な材料と素子構成に関する指針を提言したものであり、エネルギー科学の分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年7月31日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：2018年9月25日以降